

特開平7-157508

(43) 公開日 平成7年(1995)6月20日

(51) Int. Cl. 6
C08F 4/642
210/16識別記号
MFG
MJM

F I

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全18頁)

(21) 出願番号 特願平6-862

(71) 出願人 000003300

(22) 出願日 平成6年(1994)1月10日

東ソー株式会社

(31) 優先権主張番号 特願平5-32007

山口県新南陽市開成町4560番地

(32) 優先日 平5(1993)2月22日

(72) 発明者

長谷川 彩樹

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

三重県四日市市別名3丁目4-1

(31) 優先権主張番号 特願平5-257075

(72) 発明者

曾根 誠

(32) 優先日 平5(1993)10月14日

三重県三重郡菰野町菰野2529

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(72) 発明者

安田 彼佐美

(54) 【発明の名称】エチレン/α-オレフィン共重合体の製造方法

(57) 【要約】

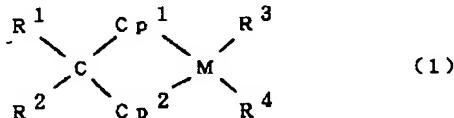
【目的】高分子量のエチレン/α-オレフィン共重合体を効率よく製造する。

【構成】a) メタロセン化合物、b) イオン化イオン性化合物及びc) 有機アルミニウム化合物を構成成分とするオレフィン重合用触媒を用いて、エチレン及び炭素数3以上のα-オレフィンを共重合するエチレン/α-オレフィン共重合体の製造方法において、b) イオン化イオン性化合物として上記a) メタロセン化合物をカチオン性のメタロセン化合物にしうる化合物であり、かつ生成したカチオン性のメタロセン化合物とは反応しない化合物を用い、120℃以上の重合温度下で重合を行なうことを特徴とする、重量平均分子量(Mw)が40000以上であるエチレン/α-オレフィン共重合体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) メタロセン化合物、b) イオン化イオン性化合物及びc) 有機アルミニウム化合物を構成成分とするオレフィン重合用触媒を用いて、エチレン及び炭素数3以上の α -オレフィンを共重合するエチレン/ α -オレフィン共重合体の製造方法において、a) メタロセン化合物として下記一般式(1)

【化1】



(式中、 Cp^1 、 Cp^2 は各々独立してシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基又はこれらの置換体であり、 R^1 、 R^2 は各々独立してアルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アリール基、置換アリール基又は水素原子であり、Mはチタン又はジルコニウムであり、 R^3 、 R^4 は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~12の炭化水素基、アルコキシ基又はアリーロキシ基である)で示される化合物を用い、b) イオン化イオン性化合物として上記a) メタロセン化合物をカチオン性のメタロセン化合物にしる化合物であり、かつ生成したカチオン性のメタロセン化合物とは反応しない化合物を用い、c) 有機アルミニウム化合物として下記一般式(2)

【化2】



(式中、 R^5 、 $R^{5'}$ 、 $R^{5''}$ は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アミド基、アルキル基、アルコキシ基又はアリール基であり、かつ少なくとも1つはアルキル基である)で示される化合物を用い、120℃以上の重合温度下で重合を行なうことを特徴とする、重量平均分子量(Mw)が40000以上であるエチレン/ α -オレフィン共重合体の製造方法。

【請求項2】置換基 Cp^2 がフルオレニル基又はフルオレニル基の置換体であるメタロセン化合物を用いる請求項1に記載のエチレン/ α -オレフィン共重合体の製造方法。

【請求項3】置換基 R^1 、 R^2 の少なくとも一方がアリール基又は置換アリール基であるメタロセン化合物を用いる請求項1に記載のエチレン/ α -オレフィン共重合体の製造方法。

【請求項4】置換基 Cp^2 がフルオレニル基又はフルオレニル基の置換体であり、かつ置換基 R^1 、 R^2 の少なくとも一方がアリール基又は置換アリール基であるメタロセン化合物を用いる請求項1に記載のエチレン/ α -オレフィン共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、メタロセン化合物、有機アルミニウム化合物及びイオン化イオン性化合物を構成成分とする触媒を用いた高分子量のエチレン/ α -オレフィン共重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】エチレン及び一般の α -オレフィンを低圧チーグラー法によって重合する方法は当該技術分野では公知である。この目的のために使用される触媒は、周期表第1A属から第3A属元素の有機金属化合物又は水素化物と混合した遷移金属(周期表第3B属から第2B属元素)の化合物から、懸濁液又は溶液中で操作して、あるいは溶媒又は希釈剤の不在下に操作することにより一般に調製されている。

【0003】ところで、上記触媒のほかに、最近、オレフィンの重合において活性のある特殊な種類の触媒が開発されており、その触媒としてチタン、ジルコニウム又はハフニウム(周期表第4B属)等の金属のシクロペンタジエニル誘導体とアルミノキサンとを組み合わせたものが知られている(例えば、J. B o o r著「チーグラー・ナッタ触媒および重合」Academic Press, New York (1979)あるいはH. S i n n及びW. K a m i n s k y著 Adv. Organo-met. Chem. 1899 (1980))。そして、これらの触媒は、触媒活性が高いという利点と立体規則性オレフィン重合体を生成する能力を有するものである。また、特開平1-503788号公報には、遷移金属化合物及びアルミノキサンを触媒に用いた高温法によるエチレン/ α -オレフィン共重合体の製造方法が記載されている。

【0004】しかし、これらの触媒を大規模に産業上使用することを妨げてきた主たる原因是、基本的にはアルミノキサンを再現性ある形態で合成することが困難であり、そのため適切な再現特性を備えた触媒ならびに重合体類を調製することが困難である点と、アルモキサンは高価であるにもかかわらず、充分な活性を得るために遷移金属化合物に対するアルモキサンの使用比率を著しく高くしなければならないという点であった。

【0005】そこで、この欠点を解決するために、特開平3-207704号公報にはメタロセン化合物とイオン化イオン性化合物を反応させることにより製造したイオン性メタロセン化合物を触媒として用いることが提案されている。また、再公表特許92-1723号公報には、ハロゲン化メタロセン化合物と有機金属化合物とを反応せしめ、更に反応物にイオン化イオン性化合物を接触させてなる触媒系を用いた α -オレフィンの重合方法が記載されており、このような触媒系がオレフィン重合触媒として有利に使用されることが開示されている。

【0006】しかしながら、これらの触媒を用いて高温

下でエチレンと α -オレフィンの共重合を行なった場合、生成する重合体は分子量が低いという問題があつた。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】本発明はこの課題を解決するためになされたものであり、その目的は高温下において、高分子量のエチレン／ α -オレフィン共重合体を製造する方法を提供することにある。

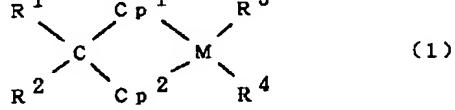
[0008]

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、特定のイオン性メタロセン触媒を用いて重合温度120℃以上でエチレンと α -オレフィンを共重合すると、高分子量のエチレン/ α -オレフィン共重合体が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、a) メタロセン化合物、b) イオン化イオン性化合物及びc) 有機アルミニウム化合物を構成成分とするオレフィン重合用触媒を用いて、エチレン及び炭素数3以上の α -オレフィンを共重合するエチレン/ α -オレフィン共重合体の製造方法において、a) メタロセン化合物として下記一般式(1)

[0008]

〔化 3 〕

1802



【0010】(式中、 Cp^1 、 Cp^2 は各々独立してシクロヘキサジエニル基、インデニル基、フルオレニル基又はこれらの置換体であり、 R^1 、 R^2 は各々独立してアルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アリール基、置換アリール基又は水素原子であり、Mはチタン又はジルコニウムであり、 R^3 、 R^4 は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12の炭化水素基、アルコキシ基又はアリーロキシ基である)で示される化合物を用い、b) イオン化イオン性化合物として上記a) メタロセン化合物をカチオン性のメタロセン化合物にしうる化合物であり、かつ生成したカチオン性のメタロセン化合物とは反応しない化合物を用い、c) 有機アルミニウム化合物として下記一般式(2)

〔0011〕

【化4】



【0012】(式中、 R^5 、 $R^{5'}$ 、 $R^{5''}$ は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アミド基、アルキル基、アルコキシ基又はアリール基であり、かつ少なくとも1つはアルキル基である)で示される化合物を用い、120

℃以上の重合温度下で重合を行なうことを特徴とする、重量平均分子量 (M_w) が 40000 以上であるエチレン／ α -オレフィン共重合体の製造方法である。

タニウムジクロライド、メチルフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（2, 7-ジフェニルフルオレニル）ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（a, i-ジベンゾフルオレニル）チタニウムジクロライド、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（a, i-ジベンゾフルオレニル）ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（a, i-ジベンゾフルオレニル）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（a, i-ジベンゾフルオレニル）ジルコニウムジクロライド、メチルフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（a, i-ジベンゾフルオレニル）チタニウムジクロライド、メチルフェニルメチレン（シクロベンタジエニル）（a, i-ジベンゾフルオレニル）ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン（シクロベンタジエニル）（b, h-ジベンゾフルオレニル）チタニウムジクロライド、イソプロピリデン（シクロベンタジエニル）（b, h-ジベンゾフルオレニル）ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（シクロベンタジエニル）（b, h-ジベンゾフルオレニル）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（シクロベンタジエニル）（b, h-ジベンゾフルオレニル）ジルコニウムジクロライド、メチルフェニルメチレン（シクロベンタジエニル）（b, h-ジベンゾフルオレニル）チタニウムジクロライド、メチルフェニルメチレン（シクロベンタジエニル）（b, h-ジベンゾフルオレニル）ジルコニウムジクロライド、ビス（4-メチルフェニル）メチレン（シクロベンタジエニル）（フルオレニル）チタニウムジクロライド、ビス（4-メチルフェニル）メチレン（シクロベンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロライド、ビス（4-フェニルフェニル）メチレン（シクロベンタジエニル）（フルオレニル）チタニウムジクロライド、ビス（4-フェニルフェニル）メチレン（シクロベンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデンビス（シクロベンタジエニル）チタニウムジクロライド、イソプロピリデンビス（シクロベンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレンビス（シクロベンタジエニル）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレンビス（シクロベンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、メチルフェニルメチレンビス（シクロベンタジエニル）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレンビス（シクロベンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン（シクロベンタジエニル）（テトラメチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロライド、イソプロピリデン（シクロベンタジエニル）（テトラメチルシクロベンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（シクロベンタジエニル）（テトラメチルシクロベンタジエニル）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン

ン（シクロペンタジエニル）（テトラメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデンビス（インデニル）チタニウムジクロライド、イソプロピリデンビス（インデニル）ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレンビス（インデニル）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロライド、メチルフェニルメチレンビス（インデニル）チタニウムジクロライド、メチルフェニルメチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロライド等が挙げられる。これらのうち、特に一般式（1）中の置換基C p²がフルオレニル基又はフルオレニル基の置換体及び／又は置換基R¹, R²の少なくとも一方がアリール基又は置換アリール基であるメタロセン化合物を用いると効率よく共重合を行うことができるの

【0014】また、本発明において用いられるb)イオン化イオン性化合物は上記a)メタロセン化合物をカチオン性のメタロセン化合物にしうる化合物であり、かつ生成したカチオン性のメタロセン化合物とは反応しない化合物であり、具体的にはトリ（n-ブチル）アンモニウムテトラキス（p-トリル）ボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラキス（m-トリル）ボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラキス（2, 4-ジメチルフェニル）ボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラキス（3, 5-ジメチルフェニル）ボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラキス（ベンタフルオロフェニル）ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス（p-トリル）ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス（m-トリル）ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス（2, 4-ジメチルフェニル）ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス（p-トリル）ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス（m-トリル）ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス（2, 4-ジメチルフェニル）ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス（3, 5-ジメチルフェニル）ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス（2, 4-ジメチルフェニル）ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス（p-トリル）ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス（m-トリル）ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス（2, 4-ジメチルフェニル）ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス（3, 5-ジメチルフェニル）ボレート、リチウムテトラキス（ベンタフルオロフェニル）ボレート、リチウムテトラキス（フェニル）ボレート、リチウムテトラキス（p-トリル）ボレート、リチウムテトラキス（m-トリル）ボレート、リチウムテトラキス（2, 4-

ージメチルフェニル) ポレート、リチウムテトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) ポレート、リチウムテトラフルオロポレート、ナトリウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ポレート、ナトリウムテトラキス (フェニル) ポレート、ナトリウムテトラキス (p-トリル) ポレート、ナトリウムテトラキス (m-トリル) ポレート、ナトリウムテトラキス (2, 4-ジメチルフェニル) ポレート、ナトリウムテトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) ポレート、ナトリウムテトラフルオロポレート、カリウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ポレート、カリウムテトラキス (フェニル) ポレート、カリウムテトラキス (p-トリル) ポレート、カリウムテトラキス (m-トリル) ポレート、カリウムテトラキス (2, 4-ジメチルフェニル) ポレート、カリウムテトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) ポレート、カリウムテトラフルオロポレートなどのホウ素化合物あるいはトリ (n-ブチル) アンモニウムテトラキス (p-トリル) アルミネート、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラキス (m-トリル) アルミネート、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラキス (2, 4-ジメチルフェニル) アルミネート、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) アルミネート、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) アルミネート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (p-トリル) アルミネート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (m-トリル) アルミネート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (2, 4-ジメチルフェニル) アルミネート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) アルミネート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) アルミネート、トリフェニルカルベニウムテトラキス (p-トリル) アルミネート、トリフェニルカルベニウムテトラキス (m-トリル) アルミネート、トリフェニルカルベニウムテトラキス (2, 4-ジメチルフェニル) アルミネート、トリフェニルカルベニウムテトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) アルミネート、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) アルミネート、トロピリウムテトラキス (p-トリル) アルミネート、トロピリウムテトラキス (m-トリル) アルミネート、トロピリウムテトラキス (2, 4-ジメチルフェニル) アルミネート、トロピリウムテトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) アルミネート、トロピリウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) アルミネート、リチウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) アルミネート、リチウムテトラキス (フェニル) アルミネート、リチウムテトラキス (p-トリル) アルミネート、リチウムテトラキス (m-トリル) アルミネート、リチウムテトラキス (2, 4-ジメチルフェニル) アルミネート、リチウムテトラキス (3, 5-ジメチルフェニル)

ル) アルミネート、リチウムテトラフルオロアルミネート、ナトリウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) アルミネート、ナトリウムテトラキス (フェニル) アルミネート、ナトリウムテトラキス (p-トリル) アルミネート、ナトリウムテトラキス (m-トリル) アルミネート、ナトリウムテトラキス (2, 4-ジメチルフェニル) アルミネート、ナトリウムテトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) アルミネート、ナトリウムテトラフルオロアルミネート、カリウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) アルミネート、カリウムテトラキス (フェニル) アルミネート、カリウムテトラキス (p-トリル) アルミネート、カリウムテトラキス (m-トリル) アルミネート、カリウムテトラキス (2, 4-ジメチルフェニル) アルミネート、カリウムテトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) アルミネート、カリウムテトラフルオロアルミネートなどのアルミニウム化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0015】更に、本発明において用いられるc) 有機アルミニウム化合物は一般式 (2) で示される化合物で20あり、これらの具体的な化合物としてはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、ジイソプロピルアルミニウムクロライド、イソプロピルアルミニウムジクロライド、トリブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、トリ (t-ブチル) アルミニウム、ジ (t-ブチル) アルミニウムクロライド、t-ブチルアルミニウムジクロライド、トリアミルアルミニウム、ジアミルアルミニウムクロライド、アミルアルミニウムジクロライド等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0016】本発明において、上記のa) メタロセン化合物、b) イオン化イオン性化合物及びc) 有機アルミニウム化合物から触媒を調製する方法としては、例えば、これら化合物を不活性な溶媒下で混合する方法が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0017】また、用いるb) イオン化イオン性化合物の量はa) メタロセン化合物に対して0.1~100倍モル程度用いられ、特に0.5~30倍モル程度とすることが好ましい。

【0018】更に、c) 有機アルミニウム化合物の量は特に限定されないが、a) メタロセン化合物に対して1~10000倍モル程度用いられる。

【0019】本発明において用いられる炭素数3以上の α -オレフィンとしてはプロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ベンテン、1-ヘキセン、1-オクテン又はスチレン等を挙げることができるが、これらに限定されることなく、これらの1種を用いても2種以上混合して用いてよい。

【0020】重合方法としては、溶媒を用いた溶液重合

法と公知の手段である高温高圧法等が挙げられる。

【0021】溶液重合法としては、重合条件は以下のように挙げられる。重合温度は120℃以上であれば特に限定されないが、120～300℃が好ましい。また、重合時の圧力についても特に限定されないが、大気圧～200kg/cm²が好ましい。

【0022】高温高圧法としては、重合条件は以下のように挙げられる。重合温度は120℃以上であれば特に限定されないが、120～300℃が好ましい。また、重合時の圧力についても特に限定されないが、300～3500kg/cm²が好ましい。

【0023】以上のように、重量平均分子量(Mw)が40000以上である高分子量のエチレン/α-オレフィン共重合体が得られる。

【0024】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0025】なお、重合操作、反応及び溶媒精製は、すべて不活性ガス雰囲気下で行った。また反応に用いた溶媒等は、すべて予め公知の方法で精製、乾燥及び/又は脱酸素を行ったものを用い、反応に用いた化合物は、公知の方法により合成、同定したものを用いた。

【0026】更に、実施例で得られたエチレン/α-オレフィン共重合体のMwは、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)(WATERS社製 150C型)を用い、カラムとしてTSK-GEL GMHHR-H(S)(東ソー(株)製)、溶離液としてo-ジクロロベンゼンを用い、測定温度140℃、測定濃度7mgサンプル/10ml、o-ジクロロベンゼンの条件下測定した。

【0027】また、得られたエチレン/α-オレフィン共重合体の分岐数は、FT-IR(日本分光社製 5M型)を使用して測定した。

【0028】実施例1

溶媒として脂肪族系炭化水素(IPSOLVENT 1620(出光石油化学社製))600mlを1l反応器に加え、これにヘキセン20mlを加え、反応器の温度を150℃に設定した。そして、この反応器にエチレン圧20kg/cm²となるようにエチレンを導入した。

【0029】一方、別の容器においてジフェニルメチレン(シクロベンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド0.5μmolをトルエンに溶解し、そこにトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液(アルミニウム20wt%)をアルミニウム当り125μmol加えて1時間攪拌した。次に、この混合物を、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート1.0μmolをトルエン1mlに溶解した溶液に加え10分間攪拌し、ここで得られた混合物を窒素圧で前記反応器に導入した。

【0030】混合物を反応器に導入した後、反応器を150℃に保持したまま1500rpmで1時間攪拌し、反応生成物を得、更にこの得られた反応生成物を真空中、100℃で6時間乾燥した。その結果、25gのエチレン/ヘキセン共重合体が得られた。得られた共重合体のMw等の測定結果を表1に示す。

【0031】実施例2

エチレン圧を6kg/cm²とした以外は実施例1と同様の方法により共重合を行なった。その結果を表1に示す。

【0032】実施例3

重合温度を170℃とした以外は実施例1と同様の方法により共重合を行なった。その結果を表1に示す。

【0033】実施例4

N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートの代わりにトロピリウム(ペンタフルオロフェニル)ボレート1.0μmolを用いた以外は実施例1と同様の方法により共重合を行なった。その結果を表1に示す。

【0034】実施例5

N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートの代わりにトリフェニルカルボニウム(ペンタフルオロフェニル)ボレート1.0μmolを用いた以外は実施例1と同様の方法により共重合を行なった。その結果を表1に示す。

【0035】実施例6

加えるヘキセンの量を80mlとした以外は実施例3と同様の方法により共重合を行なった。その結果を表1に示す。

【0036】実施例7

ジフェニルメチレン(シクロベンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、トリイソブチルアルミニウム、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートの使用モル数をそれぞれ0.25μmol、62.5μmol、0.5μmolとした以外は実施例3と同様の方法により共重合を行なった。その結果を表1に示す。

【0037】実施例8

ヘキセンの代わりにブテン20mlを用いた以外は実施例7と同様の方法により共重合を行なった。その結果を表1に示す。

【0038】実施例9

加えるブテンの量を70mlとした以外は実施例8と同様の方法により共重合を行なった。その結果を表1に示す。

【0039】実施例10

【ジフェニルメチレン(シクロベンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライドの合成】ジフェニル(シクロベンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)メタン3.1mmolをTHF

F 30 ml に溶解し、-70°C に冷却して、6. 8 mmol の n-ブチルリチウムを滴下した。その後、室温まで昇温し、1 日室温で搅拌した後、THF を除去してヘキサン洗浄することによりオレンジ色の固体を得た。

【0040】一方、別の容器で四塩化ジルコニウム 3. 1 mmol に塩化メチレン 25 ml を加え、-70°C に冷却した。そこに、先に得られたオレンジ色の固体の塩化メチレン溶液を加えた。その後、室温まで昇温し、滤過して固体を滤別した。得られた溶液を濃縮し、-70°C に冷却することにより析出した結晶を溶液から滤別することにより、1. 0 g のジフェニルメチレン（シクロペニタジエニル）（2, 7-ジメチルフルオレニル）ジルコニウムジクロライドのオレンジ色結晶を得た。この化合物の元素分析値並びに¹H-NMRスペクトルを以下に示す。

【0041】計算値 (%) C: 67. 8 wt %, H: 4. 5 wt %, Cl: 12. 1 wt %

実測値 (%) C: 66. 5 wt %, H: 4. 8 wt %, Cl: 11. 9 wt %

¹H-NMRスペクトル (CDCl₃) : 6. 1~8. 1 (16H, Flu-H, Ph-H)、5. 8 (t, 2H, Cp-H)、6. 4 (t, 2H, Cp-H)、2. 1 (s, 6H, Me)

なお、¹H-NMRスペクトルのチャートを図1に示す。

【0042】【重合】溶媒として脂肪族系炭化水素 (IP ソルベント 1620 (出光石油化学社製)) 600 ml を 1 l 反応器に加え、これにヘキセン 20 ml を加え、反応器の温度を 170°C に設定した。そして、この反応器にエチレン圧 20 kg/cm² となるようにエチレンを導入した。

【0043】一方、別の容器においてジフェニルメチレン（シクロペニタジエニル）（2, 7-ジメチルフルオレニル）ジルコニウムジクロライド 0. 25 μmol をトルエンに溶解し、そこにトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液（アルミニウム 20 wt %）をアルミニウム当り 62. 5 μmol 加えて 1 時間搅拌した。次に、この混合物を、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート 0. 5 μmol をトルエン 0. 5 ml に溶解した溶液に加え 10 分間搅拌し、ここで得られた混合物を窒素圧で前記反応器に導入した。

【0044】混合物を反応器に導入した後、反応器を 170°C に保持したまま 1500 rpm で 1 時間搅拌し、反応生成物を得、更に、この得られた反応生成物を真空中、100°C で 6 時間乾燥した。その結果、34 g のエチレン/ヘキセン共重合体が得られた。得られた共重合体の M_w 等の測定結果を表 1 に示す。

【0045】実施例 11

[ジフェニルメチレン（シクロペニタジエニル） (2,

7-ジ（t-ブチル）フルオレニル) ジルコニウムジクロライドの合成] ジフェニル（シクロペニタジエニル）(2, 7-ジ（t-ブチル）フルオレニル) メタン 1. 0. 6 mmol を THF 30 ml に溶解し、-70°C に冷却して、2. 3. 3 mmol の n-ブチルリチウムを滴下した。その後、室温まで昇温し、1 日室温で搅拌した後、THF を除去してヘキサン洗浄することによりオレンジ色の固体を得た。

【0046】一方、別の容器で四塩化ジルコニウム 1. 0. 6 mmol に塩化メチレン 50 ml を加え、-70°C に冷却した。そこに、先に得られたオレンジ色の固体の塩化メチレン溶液を加えた。その後、室温まで昇温し、滤過して固体を滤別した。得られた溶液を濃縮し、-70°C に冷却することにより析出した結晶を溶液から滤別することにより、3. 0 g のジフェニルメチレン（シクロペニタジエニル）(2, 7-ジ（t-ブチル）フルオレニル) ジルコニウムジクロライドのオレンジ色結晶を得た。この化合物の元素分析値並びに¹H-NMRスペクトルを以下に示す。

【0047】計算値 (%) C: 70. 0 wt %, H: 5. 7 wt %, Cl: 10. 6 wt %

実測値 (%) C: 69. 3 wt %, H: 6. 2 wt %, Cl: 11. 3 wt %

¹H-NMRスペクトル (CDCl₃) : 6. 4~8. 1 (16H, Flu-H, Ph-H)、5. 8 (t, 2H, Cp-H)、6. 4 (t, 2H, Cp-H)、1. 2 (s, 18H, tBu)

【重合】溶媒として脂肪族系炭化水素 (IP ソルベント 1620 (出光石油化学社製)) 600 ml を 1 l 反応器に加え、これにヘキセン 20 ml を加え、反応器の温度を 170°C に設定した。そして、この反応器にエチレン圧 20 kg/cm² となるようにエチレンを導入した。

【0048】一方、別の容器においてジフェニルメチレン（シクロペニタジエニル）(2, 7-ジ（t-ブチル）フルオレニル) ジルコニウムジクロライド 0. 25 μmol をトルエンに溶解し、そこにトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液（アルミニウム 20 wt %）をアルミニウム当り 62. 5 μmol 加えて 1 時間搅拌した。次に、この混合物を、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート 0. 5 μmol をトルエン 0. 5 ml に溶解した溶液に加え 10 分間搅拌し、ここで得られた混合物を窒素圧で前記反応器に導入した。

【0049】混合物を反応器に導入した後、反応器を 170°C に保持したまま 1500 rpm で 1 時間搅拌し、反応生成物を得、更に、この得られた反応生成物を真空中、100°C で 6 時間乾燥した。その結果、36 g のエチレン/ヘキセン共重合体が得られた。得られた共重合体の M_w 等の測定結果を表 1 に示す。

【0050】比較例1

溶媒として脂肪族系炭化水素 (IP ソルベント 1620 (出光石油化学社製)) 600 ml を 1 l 反応器に加え、これにヘキセン 20 ml を加え、反応器の温度を 150 °C に設定した。そして、この反応器にエチレン圧 20 kg/cm² となるようにエチレンを導入した。

【0051】一方、別の容器においてエチレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロライド 1.0 μmol をトルエンに溶解し、そこにトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 (アルミニウム 20 wt %) をアルミニウム当り 250 μmol 加えて 1 時間攪拌した。次に、この混合物を、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ポレート 2.0 μmol をトルエン 1 ml に溶解した溶液に加え 10 分間攪拌し、ここで得られた混合物を窒素圧で前記反応器に導入した。

【0052】混合物を反応器に導入した後、反応器を 150 °C に保持したまま 1500 rpm で 1 時間攪拌し、反応生成物を得、更にこの得られた反応生成物を真空中、100 °C で 6 時間乾燥した。その結果、40 g のエチレン/ヘキセン共重合体が得られた。得られた共重合体の M_w 等の測定結果を表 1 に示す。

【0053】比較例2

エチレン圧を 6 kg/cm² とした以外は比較例 1 と同様の方法により共重合を行なった。その結果を表 1 に示す。

【0054】比較例3

重合温度を 170 °C とした以外は比較例 1 と同様の方法により共重合を行なった。その結果を表 1 に示す。

【0055】比較例4

エチレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロライド 1.0 μmol の代わりにビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド 1.0 μmol を用いた以外は比較例 1 と同様の方法により共重合を行なった。その結果を表 1 に示す。

【0056】比較例5

エチレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロライド 1.0 μmol の代わりにジメチルシリレンビス (2,4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド 1.0 μmol を用いた以外は比較例 1 と同様の方法により共重合を行なった。その結果を表 1 に示す。

【0057】

【表 1】

	反応時間	B化合物	温度(°C)	α -オレフィン (ml)	エチレン (kg/cm ²)	収量 (g)	M _w	M _w /M _n	融点 (°C)	分歧数 (: /1000C)
実施例1	Zr-1	B-1	150	ヘキセン-1	20	25	75700	2.0	115	7.4
実施例2	Zr-1	B-1	150	ヘキセン-1	6	16	54700	1.9	104	21.7
実施例3	Zr-1	B-1	170	ヘキセン-1	20	11	56300	1.9	119	7.0
実施例4	Zr-1	B-2	150	ヘキセン-1	20	37	73500	1.9	115	7.3
実施例5	Zr-1	B-3	150	ヘキセン-1	20	12	77000	1.9	115	7.5
実施例6	Zr-1	B-1	170	ヘキセン-1	80	36	56300	1.9	100	
実施例7	Zr-1	B-1	170	ヘキセン-1	20	30	49000	2.0	120	
実施例8	Zr-1	B-1	170	ヘキセン-1	20	38	51200	1.8	122	
実施例9	Zr-1	B-1	170	ヘキセン-1	70	22	48400	1.6	93	
実施例10	Zr-2	B-1	170	ヘキセン-1	20	34	65100	1.8	120	
実施例11	Zr-3	B-1	170	ヘキセン-1	20	36	67500	1.7	120	
比較例1	Zr-4	B-1	150	ヘキセン-1	20	40	20400	2.2	124	5.9
比較例2	Zr-4	B-1	150	ヘキセン-1	20	6	15400	2.2	112	10.5
比較例3	Zr-4	B-1	170	ヘキセン-1	20	28	16500	2.0	124	6.3
比較例4	Zr-5	B-1	150	ヘキセン-1	20	24	14200	1.9	126	5.2
比較例5	Zr-6	B-1	150	ヘキセン-1	20	21	23500	2.0	124	5.4

【0058】実施例12

高温高圧重合用に装備された反応器を用いて重合を行った。エチレン、ヘキセンを連続的に反応器内に圧入し、全圧を950kg/cm²に、ヘキセン濃度を31.4モル%になるように設定した。そして、反応器を1500rpmで攪拌した。

【0059】別の容器で、ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液に、トリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液をアルミニウムがジルコニウム当り2.50倍モルになるように加えた。更に、そこにN,N-ジメチルアリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのトルエン溶液をホウ素がジルコニウム当り2倍モルになるように加えて、触媒溶液を得た。

【0060】その後、得られた触媒溶液を反応器に供給

し、反応器の温度を193°Cになるように設定して連続的に重合を行った。その結果を表2及び表3に示す。

【0061】実施例13

重合温度を180°C並びにヘキセン濃度を28.8モル%とした以外は実施例12に従って重合を行った。その結果を表2及び表3に示す。

【0062】実施例14

重合温度を165°C並びにヘキセン濃度を19.0モル%とした以外は実施例12に従って重合を行った。その結果を表2及び表3に示す。

【0063】実施例15

N,N-ジメチルアリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートの代わりにトロピリウム（ペンタフルオロフェニル）ボレート並びにヘキセン濃度を32.6モル%とした以外は実施例13に従って重合を行

Zr-1; Ph₂C(Cp)(PPh₃)₂ZrCl₂ , Zr-2; Ph₂C(Cp)(2,7-di-Me-Ph)₂ZrCl₂ , Zr-3; Ph₂C(Cp)(2,7-di-(t-Bu)-Ph)₂ZrCl₂ ,

Zr-4; Et(indenyl)₂ZrCl₂ , Zr-5; Cp₂ZrCl₂ , Zr-6; Me₂Si(2,4-Me₂Cp)₂ZrCl₂ ,

β-1; Ph(Me)₂NH•B(C₆H₅)₃ , B-2; C₇H₇•B(C₆H₅)₃ , B-3; Ph₃C•B(C₆H₅)₃

った。その結果を表 2 及び表 3 に示す。

【0064】実施例 1 6

重合温度を 165°C 並びにヘキセン濃度を 33.0 モル%とした以外は実施例 1 5 に従って重合を行った。その結果を表 2 及び表 3 に示す。

【0065】実施例 1 7

トリイソブチルアルミニウムの代わりにトリエチルアルミニウム並びにヘキセン濃度を 33.5 モル%とした以外は実施例 1 4 に従って重合を行った。その結果を表 2 及び表 3 に示す。

【0066】実施例 1 8

高温高圧重合用に装備された反応器を用いて重合を行った。まずエチレン、ヘキセンを連続的に反応器内に圧入し、全圧を 1500 kg/cm² に、ヘキセン濃度を 4.2 モル%になるように設定した。そして、反応器を 1500 rpm で攪拌した。

【0067】別の容器でジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液にトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液をアルミニウムがジルコニウム当り 250 倍モルになるように加えた。更に、そこに N, N-ジメチルアミリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのトルエン溶液をホウ素がジルコニウム当り 1 倍モルになるように加えて触媒溶液を得た。

【0068】その後、得られた触媒溶液を反応器に供給し、反応器の温度を 155°C になるように設定して連続的に重合を行った。その結果を表 2 及び表 3 に示す。

【0069】実施例 1 9

重合温度を 180°C とし、ヘキセンの代わりにブテンを用い、その濃度を 39.4 モル%とし、更に圧力を 900 kg/cm² とした以外は実施例 1 8 と同様に共重合

を行った。その結果を表 2 及び表 3 に示す。

【0070】実施例 2 0

重合温度を 153°C とし、ブテン濃度を 53.9 モル%とした以外は実施例 1 9 と同様に共重合を行った。その結果を表 2 及び表 3 に示す。

【0071】実施例 2 1

ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロライドの代わりにジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（2,7-ジ（t-ブチル）フルオレニル）ジルコニウムジクロライドを用い、重合温度を 150°C とし、ブテン濃度を 66.8 モル%とした以外は実施例 1 9 と同様に共重合を行った。その結果を表 2 及び表 3 に示す。

【0072】実施例 2 2

ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロライドの代わりにジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（2,7-ジメチルフルオレニル）ジルコニウムジクロライドを用い、重合温度を 155°C とし、ブテンの代わりにヘキセンを用い、その濃度を 30.0 モル%とした以外は実施例 1 9 と同様に共重合を行った。その結果を表 2 及び表 3 に示す。

【0073】比較例 6

ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロライドの代わりにエチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロライドを用い、重合温度を 155°C 並びにヘキセン濃度を 32.0 モル%とした以外は実施例 1 2 に従って重合を行った。その結果を表 2 及び表 3 に示す。

【0074】

【表 2】

	重合温度 (°C)	ノタセラジカル B化合物	A化合物	$Zr/\beta/A$ (モル比)	Zr 純媒濃度 (μM)	エチレン圧 (kPa/cm^2)	コモノマー (mm) %	触媒溶液供給速度 (mL/h)
実施例12	193	$Zr-1$	B-1	i-Bu ₃ A1	1/2/250	650	950	ヘキセノ-1 31.4 120
実施例13	180	$Zr-1$	B-1	i-Bu ₃ A1	1/2/250	650	950	ヘキセノ-1 28.8 120
実施例14	165	$Zr-1$	B-1	i-Bu ₃ A1	1/2/250	300	950	ヘキセノ-1 19.0 70
実施例15	180	$Zr-1$	B-2	i-Bu ₃ A1	1/2/250	300	950	ヘキセノ-1 32.6 205
実施例16	165	$Zr-1$	B-2	i-Bu ₃ A1	1/2/250	300	950	ヘキセノ-1 33.0 225
実施例17	165	$Zr-1$	B-1	Et ₃ A1	1/2/250	300	950	ヘキセノ-1 33.5 315
実施例18	155	$Zr-1$	B-1	i-Bu ₃ A1	1/1/250	650	1500	ヘキセノ-1 41.2 45
実施例19	180	$Zr-1$	B-1	i-Bu ₃ A1	1/1/250	650	900	ガラノ-1 39.4 100
実施例20	153	$Zr-1$	B-1	i-Bu ₃ A1	1/1/250	650	900	ガラノ-1 53.9 110
実施例21	150	$Zr-1$	B-1	i-Bu ₃ A1	1/1/250	300	900	ガラノ-1 66.8 305
実施例22	155	$Zr-2$	B-1	i-Bu ₃ A1	1/2/250	300	900	ヘキセノ-1 30.0 140
比較例6	155	$Zr-4$	B-1	i-Bu ₃ A1	1/2/250	650	950	ヘキセノ-1 32.0 290

$Zr-1; Pb_2 C(Cp) (Flu) ZrCl_2$, $Zr-2; Pb_2 C(Cp) (2,7-di-Ne-Flu) ZrCl_2$
 $Zr-3; Pb_2 C(Cp) (2,7-di-iBu-Flu) ZrCl_2$, $Zr-4; Et(\text{inde})_2 ZrCl_2$
 $B-1; Pb(Me)_2 NH \cdot B(C_6 F_5)_4$, $B-2; C_7 H_7 \cdot B(C_6 F_5)_4$

	生産性 (kg/hr)	Mw ($\times 10^{-4}$)	MWD	MFR (g/10分)	密度 (g/cm ³)	融点 (°C)
実施例12	13.3	5.94	1.8	9.1	0.925	117
実施例13	12.5	6.49	1.7	5.3	0.925	118
実施例14	8.8	7.72	1.8	2.2	0.929	124
実施例15	12.5	6.59	1.8	4.9	0.922	115
実施例16	11.5	7.42	1.9	3.1	0.918	112
実施例17	11.5	7.46	1.8	3.4	0.918	112
実施例18	14.1	6.00	1.7	3.4	0.911	108
実施例19	10.5	4.91	1.6	5.2	0.922	117
実施例20	8.4	5.23	1.7	7.0	0.882	59
実施例21	8.7	5.67	1.9	4.1	0.885	59
実施例22	10.0	7.28	2.0	0.9	0.918	118
比較例6	26.2	3.72	2.0	70.0	0.932	124

【0076】

【発明の効果】 上述したように、特定のイオン性メタロセン触媒を用い、重合温度120°C以上の重合条件下において、エチレン/α-オレフィン共重合を行なうことにより高分子量の共重合体を効率よく製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例10において合成したジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライドの¹H-NMRスペクトルチャートである。

【図1】



【手続補正書】

【提出日】 平成6年2月18日

【手続補正1】

【補正対象 類名】 明細

【補正対象項目名】 請求項1

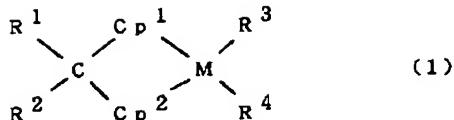
【補正方法】 変更

【補正内容】

【請求項1】 a) メタロセン化合物、b) イオン化イオ

ン性化合物及びc) 有機アルミニウム化合物を構成成分とするオレフィン重合用触媒を用いて、エチレン及び炭素数3以上のα-オレフィンを共重合するエチレン/α-オレフィン共重合体の製造方法において、a) メタロセン化合物として下記一般式(1)

【化1】



(式中、 Cp^1 、 Cp^2 は各々独立してシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基又はこれらの置換体であり、 R^1 、 R^2 は各々独立してアルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アリール基、置換アリール基又は水素原子であり、Mはチタン又はジルコニウムであり、 R^3 、 R^4 は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12の炭化水素基、アルコキシ基又はアリーロキシ基である)で示される化合物を用い、b) イオン化イオン性化合物として上記a) メタロセン化合物をカチオン性のメタロセン化合物にうる化合物であり、かつ生成したカチオン性のメタロセン化合物とは反応しない化合物を用い、c) 有機アルミニウム化合物として下記一般式(2)

【化2】



(式中、 R^5 、 $R^{5'}$ 、 $R^{5''}$ は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アルキル基、アルコキシ基又はアリール基であり、かつ少なくとも1つはアルキル基である)で示される化合物を用い、120℃以上の重合温度下で重合を行なうことを特徴とする、重量平均分子量(M_w)が40000以上であるエチレン/α-オレフィン共重合体の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】ところで、上記触媒のほかに、最近、オレフィンの重合において活性のある特殊な種類の触媒が開発されており、その触媒としてチタン、ジルコニウム又はハフニウム(周期表第4B属)等の金属のシクロペンタジエニル誘導体とアルミニノキサンとを組み合わせたものが知られている(例えば、J. Boor著「チグラー・ナッタ触媒および重合」Academic Press, New York (1979)あるいはH. Sinn及びW. Kaminsky著 Adv. Organomet. Chem. 1899 (1980))。そして、これらの触媒は、触媒活性が高いという利点と立体規則性オレフィン重合体を生成する能力を有するものである。また、特開平1-503788号公報には、遷移金属化合物及びアルミニノキサンを触媒に用いた高圧高温法によるエチレン/α-オレフィン共重合体の製造方

法が記載されている。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】しかし、これらの触媒を大規模に産業上使用することを妨げてきた主たる原因是、基本的にはアルミニノキサンを再現性ある形態で合成することが困難であり、そのため適切な再現特性を備えた触媒ならびに重合体類を調製することが困難である点と、アルミニノキサンは高価であるにもかかわらず、充分な活性を得るために遷移金属化合物に対するアルミニノキサンの使用比率を著しく高くしなければならないという点であった。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】そこで、この欠点を解決するために、特開平3-207704号公報にはメタロセン化合物とイオン化イオン性化合物を反応させることにより製造したイオン性メタロセン化合物を触媒として用いることが提案されている。また、WO92-1723号公報には、ハロゲン化メタロセン化合物と有機金属化合物とを反応せしめ、更に反応物にイオン化イオン性化合物を接触させてなる触媒系を用いたα-オレフィンの重合方法が記載されており、このような触媒系がオレフィン重合触媒として有利に使用されることが開示されている。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】(式中、 R^5 、 $R^{5'}$ 、 $R^{5''}$ は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アルキル基、アルコキシ基又はアリール基であり、かつ少なくとも1つはアルキル基である)で示される化合物を用い、120℃以上の重合温度下で重合を行なうことを特徴とする、重量平均分子量(M_w)が40000以上であるエチレン/α-オレフィン共重合体の製造方法である。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】更に、実施例で得られたエチレン/α-オレフィン共重合体の M_w は、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)(WATERS社製 150C型)を用い、カラムとしてTSK-GEL GMH H

R-H (S) (東ソー(株)製)、溶離液としてo-ジクロロベンゼンを用い、測定温度140°C、測定濃度7mg (サンプル) / 10ml (o-ジクロロベンゼン)の条件下で測定した。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】実施例1

溶媒として脂肪族系炭化水素 (IPソルベント1620 (出光石油化学社製)) 600mlを1l反応器に加え、これにヘキセン20mlを加え、反応器の温度を150°Cに設定した。そして、この反応器に圧力が20kg/cm²となるようにエチレンを供給した。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】一方、別の容器においてジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド0.5μmolをトルエンに溶解し、そこにトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 (トリイソブチルアルミニウム20wt%) をアルミニウム換算で125μmol加えて1時間攪拌した。次に、この混合物を、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート1.0μmolをトルエン1mlに溶解した溶液に加え10分間攪拌し、ここで得られた混合物を窒素圧で前記反応器に導入した。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】混合物を反応器に導入した後、反応器を150°Cに保持したまま1500rpmで1時間攪拌し、共重合反応を行わせ、得られた反応生成物を真空中、100°Cで6時間乾燥した。その結果、25gのエチレン/ヘキセン共重合体が得られた。得られた共重合体のMw等の測定結果を表1に示す。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】実施例4

N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートの代わりにトロピリウムテトラ

キス (ペンタフルオロフェニル) ボレート1.0μmolを用いた以外は実施例1と同様の方法により共重合を行った。その結果を表1に示す。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正内容】

【0034】実施例5

N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートの代わりにトリフェニルカルバニウム (ペンタフルオロフェニル) ボレート1.0μmolを用いた以外は実施例1と同様の方法により共重合を行った。その結果を表1に示す。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正内容】

【0040】一方、別の容器で四塩化ジルコニウム3.1mmolに塩化メチレン25mlを加え、-70°Cに冷却した。そこに、先に得られたオレンジ色の固体の塩化メチレン溶液を加えた。その後、室温まで昇温し、濾過して生成した固体を濾別した。濾液を濃縮し、-70°Cに冷却することにより析出した結晶を溶液から濾別することにより、1.0gのジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (2,7-ジメチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドのオレンジ色結晶を得た。この化合物の元素分析値並びに¹H-NMRスペクトルを以下に示す。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正内容】

【0042】【重合】溶媒として脂肪族系炭化水素 (IPソルベント1620 (出光石油化学社製)) 600mlを1l反応器に加え、これにヘキセン20mlを加え、反応器の温度を170°Cに設定した。そして、この反応器に圧力が20kg/cm²となるようにエチレンを供給した。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正内容】

【0043】一方、別の容器においてジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (2,7-ジメチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド0.25μmolをトルエンに溶解し、そこにトリイソブチルアルミニウム

のトルエン溶液（トリイソブチルアルミニウム20wt%）をアルミニウム換算で62.5μmol加えて1時間攪拌した。次に、この混合物を、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート0.5μmolをトルエン0.5mlに溶解した溶液に加え10分間攪拌し、ここで得られた混合物を窒素圧で前記反応器に導入した。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正内容】

【0044】混合物を反応器に導入した後、反応器を170℃に保持したまま1500rpmで1時間攪拌し、共重合反応を行わせ、得られた反応生成物を真空中、100℃で6時間乾燥した。その結果、34gのエチレン／ヘキセン共重合体が得られた。得られた共重合体のMw等の測定結果を表1に示す。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正内容】

【0046】一方、別の容器で四塩化ジルコニウム10.6mmolに塩化メチレン50mlを加え、-70℃に冷却した。そこに、先に得られたオレンジ色の固体の塩化メチレン溶液を加えた。その後、室温まで昇温し、濃縮して生成した固体を遠別した。遠液を濃縮し、-70℃に冷却することにより析出した結晶を溶液から遠別することにより、3.0gのジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（2,7-ジ（t-ブチル）フルオレニル）ジルコニウムジクロライドのオレンジ色結晶を得た。この化合物の元素分析値並びに¹H-NMRスペクトルを以下に示す。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正内容】

【0047】計算値（%） C:70.0wt%、H:5.7wt%、Cl:10.6wt%

実測値（%） C:69.3wt%、H:6.2wt%、Cl:11.3wt%

¹H-NMRスペクトル（CDCl₃）: 6.4~8.1 (16H, F1u-H, Ph-H)、5.8 (t, 2H, Cp-H)、6.4 (t, 2H, Cp-H)、1.2 (s, 18H, tBu)

【重合】溶媒として脂肪族系炭化水素（IPソルベント1620（出光石油化学社製））600mlを1l反応器に加え、これにヘキセン20mlを加え、反応器の温度を150℃に設定した。そして、この反応器に圧力が20kg/cm²となるようにエチレンを供給した。

度を170℃に設定した。そして、この反応器に圧力が20kg/cm²となるようにエチレンを供給した。

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正内容】

【0048】一方、別の容器においてジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（2,7-ジ（t-ブチル）フルオレニル）ジルコニウムジクロライド0.25μmolをトルエンに溶解し、そこにトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液（トリイソブチルアルミニウム20wt%）をアルミニウム換算で62.5μmol加えて1時間攪拌した。次に、この混合物を、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート0.5μmolをトルエン0.5mlに溶解した溶液に加え10分間攪拌し、ここで得られた混合物を窒素圧で前記反応器に導入した。

【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正内容】

【0049】混合物を反応器に導入した後、反応器を170℃に保持したまま1500rpmで1時間攪拌し、共重合反応を行わせ、得られた反応生成物を真空中、100℃で6時間乾燥した。その結果、36gのエチレン／ヘキセン共重合体が得られた。得られた共重合体のMw等の測定結果を表1に示す。

【手続補正20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0050

【補正方法】変更

【補正内容】

【0050】比較例1

溶媒として脂肪族系炭化水素（IPソルベント1620（出光石油化学社製））600mlを1l反応器に加え、これにヘキセン20mlを加え、反応器の温度を150℃に設定した。そして、この反応器に圧力が20kg/cm²となるようにエチレンを供給した。

【手続補正21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正内容】

【0051】一方、別の容器においてエチレンビス（イソデニル）ジルコニウムジクロライド1.0μmolをトルエンに溶解し、そこにトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液（トリイソブチルアルミニウム20wt%）をアルミニウム換算で250μmol加えて1時間

搅拌した。次に、この混合物を、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート $2.0\mu\text{mol}$ をトルエン 1ml に溶解した溶液に加え 10 分間搅拌し、ここで得られた混合物を窒素圧で前記反応器に導入した。

【手続補正 2 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0052

【補正方法】変更

【補正内容】

【0052】混合物を反応器に導入した後、反応器を 50°C に保持したまま 1500 rpm で 1 時間搅拌し、共重合反応を行わせ、得られた反応生成物を真空中、 100°C で 6 時間乾燥した。その結果、 40 g のエチレン／ヘキセン共重合体が得られた。得られた共重合体のMw等の測定結果を表1に示す。

【手続補正 2 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正内容】

【0056】比較例 5

エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロライド $1.0\mu\text{mol}$ の代わりにジメチルシランジイルビス（2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド $1.0\mu\text{mol}$ を用いた以外は比較例1と同様の方法により共重合を行なった。その結果を表1に示す。

【手続補正 2 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】変更

【補正内容】

【0060】その後、得られた触媒溶液を反応器へ連続的に供給し、反応器の温度を 193°C になるように設定して重合を行った。その結果を表2及び表3に示す。

【手続補正 2 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正内容】

【0063】実施例 1 5

N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートの代わりにトロピリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート並びにヘキセン濃度を 32.6モル\% とした以外は実施例13に従って重合を行った。その結果を表2及び表3に示す。

【手続補正 2 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0068

【補正方法】変更

【補正内容】

【0068】その後、得られた触媒溶液を反応器へ連続的に供給し、反応器の温度を 155°C になるように設定して重合を行った。その結果を表2及び表3に示す。

【手続補正 2 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0074

【補正方法】変更

【補正内容】

【0074】

【表2】

	重合温度 (°C)	活性剤 B化合物	Al化合物	$Zr/B/AI$ (モル比)	Zr 触媒濃度 ($\mu mol/l$)	エチレン圧 (kPa/cm^2)	コモノマー (mol/Kg)	触媒溶液供給速度 (cc/h)
実施例12	193	Zr-1	B-1	i-Bu ₃ Al	1/2/250	650	950	ヘキサン-1 31.4 120
実施例13	180	Zr-1	B-1	i-Bu ₃ Al	1/2/250	650	950	ヘキサン-1 28.8 120
実施例14	165	Zr-1	B-1	i-Bu ₃ Al	1/2/250	300	950	ヘキサン-1 19.0 70
実施例15	180	Zr-1	B-2	i-Bu ₃ Al	1/2/250	300	950	ヘキサン-1 32.6 205
実施例16	165	Zr-1	B-2	i-Bu ₃ Al	1/2/250	300	950	ヘキサン-1 33.0 225
実施例17	165	Zr-1	B-1	Et ₃ Al	1/2/250	300	950	ヘキサン-1 33.5 315
実施例18	155	Zr-1	B-1	i-Bu ₃ Al	1/1/250	650	1500	ヘキサン-1 41.2 45
実施例19	180	Zr-1	B-1	i-Bu ₃ Al	1/1/250	650	900	ブテン-1 39.4 100
実施例20	153	Zr-1	B-1	i-Bu ₃ Al	1/1/250	650	900	ブテン-1 53.9 110
実施例21	150	Zr-3	B-1	i-Bu ₃ Al	1/1/250	300	900	ブテン-1 66.8 305
実施例22	155	Zr-2	B-1	i-Bu ₃ Al	1/2/250	300	900	ヘキサン-1 30.0 140
比較例6	155	Zr-4	B-1	i-Bu ₃ Al	1/2/250	650	950	ヘキサン-1 32.0 290

Zr-1; Pb₂ C(C₆) (Flu) ZrCl₂ , Zr-2; Pb₂ C(C₆) (2,7-di-Me-Flu) ZrCl₂

Zr-3; Pb₂ C(C₆) (2,7-di-i-Bu-Flu) ZrCl₂ , Zr-4; Et (ind₂)₂ ZrCl₂

B-1; Pb (Me)₂ NH • B (C₆ F₅)₄ , B-2; C₇ H₇ • B (C₆ F₅)₄

【手続補正28】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0075

【補正方法】変更

【補正内容】

【0075】

【表3】

	生産性 (kg/hr)	Mw ($\times 10^{-4}$)	MWD	MFR (g/10分)	密度 (g/cm ³)	融点 (°C)
実施例12	13.3	5.94	1.8	9.1	0.925	117
実施例13	12.5	6.49	1.7	5.3	0.925	118
実施例14	8.8	7.72	1.8	2.2	0.929	124
実施例15	12.5	6.59	1.8	4.9	0.922	115
実施例16	11.5	7.42	1.9	3.1	0.918	112
実施例17	11.5	7.46	1.8	3.4	0.918	112
実施例18	14.1	6.00	1.7	3.4	0.911	108
実施例19	10.5	4.91	1.5	5.2	0.922	117
実施例20	8.4	5.23	1.7	7.0	0.882	59
実施例21	8.7	5.67	1.9	4.1	0.885	59
実施例22	10.0	7.28	2.0	0.9	0.918	118
比較例6	26.2	3.72	2.0	70.0	0.932	124